

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-212787

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 2 9 C 55/12		7258-4F		
C 0 8 J 5/18	CFD	9267-4F		
// C 0 8 L 67:02				

審査請求 未請求 請求項の数2(全7頁)

(21)出願番号 特願平4-21169

(22)出願日 平成4年(1992)2月6日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 細井 正広

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

(72)発明者 西山 公典

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

(72)発明者 小林 家康

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルム

(57)【要約】

【目的】 高温高湿下あるいは温湿度が変化する環境下でもスキュー、トラックずれ、電磁出力の低下が起らず、走行中にテープの変形、損傷も発生しない磁気記録テープ用のポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムを提供すること。

【構成】 縦方向のヤング率(EM)が550kg/mm²以上、横方向のヤング率(ET)が700kg/mm²以上であり、両ヤング率の比(ET/EM)が1.1~2.0の範囲内にあると共に、70℃、相対湿度65%に無荷重下で1時間保持したときの縦方向の収縮率が0.02%以下であり、更に、縦方向の温度膨脹率(α_t)が10×10⁻⁶/℃以下であり、かつ縦方向の湿度膨脹率(α_h)が15×10⁻⁶/％RH以下であることを特徴とするポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 縦方向のヤング率 (EM) が 550 kg/mm^2 以上、横方向のヤング率 (ET) が 700 kg/mm^2 以上であり、両ヤング率の比 (ET/EM) が 1.1～2.0 の範囲内にあると共に、 70°C 、相対湿度 65% に無荷重下で 1 時間保持したときの縦方向の収縮率が 0.02% 以下であり、更に、縦方向の温度膨脹率 (α_t) が $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下であり、かつ縦方向の湿度膨脹率 (α_h) が $15 \times 10^{-6}/\%RH$ 以下であることを特徴とする二軸配向ポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルム。

【請求項2】 フィルムの厚みが $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項1記載の二軸配向ポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、二軸配向ポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムに関し、さらに詳しくは、高温高湿下あるいは温湿度が変化する環境下で使用する磁気記録テープのベースフィルムとして有用な二軸配向ポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 磁気記録テープ用ベースフィルムとしては、二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムが従来から広く用いられている。しかしながら、このような従来の磁気記録テープ用ベースフィルムでは、磁気記録テープとした場合、磁気記録の保磁力が小さく、カセットに巻くテープの長さを長くして、記録再生の長時間化を図るために、テープの厚みを薄くすると、テープの走行性や耐久性が悪化するという問題が生ずる。

【0003】 そこで、このようなポリエチレンテレフタレートフィルムの問題点を解消するために、高ヤング率の二軸配向ポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムを磁気記録テープ用ベースフィルムとして用いることが多数提案されている。

【0004】 また、磁気記録テープにした場合のスキュー発生を防止するために、 70°C で 1 時間無荷重下で熱処理したときのポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムの熱収縮を小さくすることも提案されている。

【0005】 しかしながら、このような高ヤング率、低熱収縮率のポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムを用いた磁気記録テープでも、記録、再生の長時間化を図るためにベースフィルムの厚みを薄くすると、高温高湿下に置かれた場合に寸法変化が生じ、スキュー、トラックずれが起るといった問題が発生する。更に、高温高湿下でテープ走行を繰り返しているうちにテープエッジが伸びて、いわゆるわかめ状に変形し、テープが損傷を受け易くなるという問題も生ずる。

【0006】 更に、温湿度が変化する環境下で使用され

る場合、従来のポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムを用いた磁気記録テープでは、トラックずれ、電磁出力の低下を招くというトラブルが発生する。

【0007】 近年、磁気記録テープは、調温調湿された環境下あるいは通常の温湿度環境下で利用されるのみならず、高温高湿度あるいは温湿度が変化する環境下でも用いられるようになってきており、上記の問題が切実なものとなってきている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記問題点を解消し、高温高湿下あるいは温湿度が変化する環境下でもスキュー、トラックずれ、電磁出力の低下が起らず、走行中にテープの変形、損傷も発生しない磁気記録テープ用のポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、縦方向のヤング率 (EM) が 550 kg/mm^2 以上、横方向のヤング率 (ET) が 700 kg/mm^2 以上であり、両ヤング率の比 (ET/EM) が 1.1～2.0 の範囲内にあると共に、 70°C 、相対湿度 65% に無荷重下で 1 時間保持したときの縦方向の収縮率が 0.02% 以下であり、更に、縦方向の温度膨脹率 (α_t) が $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下であり、かつ縦方向の湿度膨脹率 (α_h) が $15 \times 10^{-6}/\%RH$ 以下であることを特徴とするポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムである。

【0010】 本発明において、フィルムを構成するポリエチレン-2, 6-ナフタレートは、ナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とするが、少量の他のジカルボン酸成分を共重合してもよく、またエチレングリコールを主たるグリコール成分とするが、少量の他のグリコール成分を共重合してもよいポリマーである。ナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、1, 3-アダマンタンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸をあげることができる。またエチレングリコール以外のグリコール成分としては、例えば 1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、p-キシリレングリコールなどをあげることができる。また、ポリマー中に安定剤、着色剤、帯電防止剤等の添加剤を配合したものでもよい。

【0011】 また、フィルム表面を粗にして、フィルムの滑り性を改良するために、ポリマー中に各種不活性固体微粒子を配合することもできる。

【0012】 このようなポリエチレン-2, 6-ナフタ

レートは通常熔融重合法によって公知の方法で製造される。この際、触媒等の添加剤は必要に応じて任意に使用することができる。

【0013】ポリエチレン-2，6-ナフタレートの固有粘度は0.45～0.90の範囲にあることが好ましい。

【0014】本発明のポリエチレン-2，6-ナフタレートフィルムは、縦方向のヤング率 (EM) が550kg/mm²以上、横方向のヤング率 (ET) が700kg/mm²以上であり、両ヤング率の比 (ET/EM) が1.1～2.0の範囲にあることが必要である。縦方向のヤング率 (EM) が550kg/mm²未満では、磁気記録テープに瞬間的に強い応力がかかったとき、テープが伸びて変形するので不適当である。縦方向のヤング率 (EM) のより好ましい値は600kg/mm²以上である。また、横方向のヤング率 (ET) が700kg/mm²未満、あるいは横方向のヤング率 (ET) と縦方向のヤング率 (EM) の比 (ET/EM) が1.1～2.0の範囲外である場合は、高温高湿下又は温湿度が変化する環境下でテープの走行を繰り返すと、テープのエッジが伸びてわかめ状に変形し、更にはテープの横規制ガイドに当たったときに、テープ端部が折れ曲ったりしてテープの特性が損われる。また、磁気ヘッドへのテープの接触が不良となり電磁出力が低下する。横方向のヤング率 (ET) のより好ましい値は800kg/mm²以上、ET/EMのより好ましい値は1.5～2.0である。

【0015】また、本発明のポリエチレン-2，6-ナフタレートフィルムは、70℃、相対湿度65%に無荷重下で1時間保持したときの収縮率が0.02%以下であることが必要である。この収縮率が0.02%より大きいとスキューが生じるので不適当である。好ましい収縮率は0.01%以下である。

【0016】更に、本発明のポリエチレン-2，6-ナフタレートフィルムは、温度膨脹率 (α_t) が $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、湿度膨脹率 (α_h) が $15 \times 10^{-6}/\%$ RH以下であることが必要である。温度膨脹率 (α_t) が $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を超えるか、あるいは湿度膨脹率 (α_h) が $15 \times 10^{-6}/\%$ RHを超えると、テープがその使用環境下の温湿度変化に追従できなくなり、電磁出力の低下を招くことになる。

【0017】上記各特性を有するポリエチレン-2，6-ナフタレートフィルムは、例えばポリエチレン-2，6-ナフタレートを融点～融点+70℃で熔融押出し、冷却固化して未延伸フィルムを得、この未延伸フィルムを、まず縦方向に130～170℃で3.0～6.0倍に延伸し、次いで横方向に120～160℃で4.5～6.5倍に延伸し、その後引き続き180～250℃で緊張下に熱固定することにより製造することができる。

【0018】また、冷却固化した未延伸フィルムを、まず縦方向に130～170℃で1.5～3.0倍に延伸

し、次いで横方向に120～160℃で3.0～5.0倍に延伸し、その後140～180℃で緊張下に熱固定し、更に縦方向に150～200℃で1.05～1.50倍に延伸し、引き続き180～250℃で緊張下に熱固定することにより製造することができる。

【0019】熱収縮率の調整方法としては、得られたフィルムを熱弛緩処理するとか、製品フィルムをロール状に巻いた状態で熱処理する方法等をとることができる。より具体的にはテンター熱処理したフィルムを空気浮上式の熱処理装置を用いて90～130℃の温度、1.5～2.5kg/mの張力下で1～10秒間熱弛緩処理するとか、製品ロールを50～80℃、50～60%RHの恒温、恒湿下で3日～5日間処理することにより熱収縮率を低下させることができる。

【0020】本発明のポリエチレン-2，6-ナフタレートフィルムは長時間の記録再生を行うためにフィルムの厚みを薄くした場合、特に厚みが7μm以下である場合に、その効果が顕著となる。

【0021】本発明のポリエチレン-2，6-ナフタレートフィルムは、高級グレードの磁気記録媒体、例えばオーディオ及びビデオ等の長時間録画用超薄物、高密度記録磁気フィルム、高品質画像記録再生用の磁気記録フィルム、例えばメタルや蒸着磁気記録材として好適である。特に、高温高湿の過酷な条件下、あるいは温湿度が変動する環境下で使用する磁気記録フィルムに用いるのに適している。

【0022】本発明のポリエチレン-2，6-ナフタレートフィルムには、その片側又は両面に磁性層を設けることができる。

【0023】磁性層、及び磁性層をベースフィルム上に設ける方法はそれ自体公知であり、本発明においても公知の磁性層及びそれを設ける方法を採用することができる。

【0024】例えば磁性層をベースフィルム上に磁性塗料を塗布する方法によって設ける場合には、磁性層に用いられる強磁性粉体としては $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Co含有の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Co含有の Fe_3O_4 、 CrO_2 、バリウムフェライトなど、公知の強磁性体が使用できる。

【0025】磁性粉体と共に使用されるバインダーとしては、公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂又はこれらの混合物である。これらの樹脂としては例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリウレタンエラストマー等があげられる。

【0026】磁性塗料は、更に研磨剤 (例えば $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等)、導電剤 (例えばカーボンブラック等)、分散剤 (例えばレシチン等)、潤滑剤 (例えばn-ブチルステアレート、レシチン酸等)、硬化剤 (例えばエポキシ樹脂等) 及び溶媒 (例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン等) 等を含有することが

10

20

30

40

50

できる。

【0027】磁性層の形成方法としては、その他、無電解メッキや電解メッキによる湿式真空蒸着、スパッタリングやイオンプレーティングによる乾式法なども用いることができる。

【0028】また、フィルム支持体の片側に磁性層を形成する場合、磁性層を形成していない側の表面には、テープとしての走行性を維持するために滑剤を含む有機高分子の塗膜を塗設してもよい。

【0029】

【実施例】以下、実施例にもとづいて本発明を更に説明する。なお、本発明における種々の物性値及び特性は、以下のようにして測定されたものであり、かつ定義される。

【0030】(1) ヤング率

フィルムを試料巾10mm、長さ15cmに切り、チャック間100mmにして引張速度10mm/分、チャート速度500mm/分にインストロンタイプの万能引張試験装置にて引張る。得られる荷重—伸び曲線の立上り部の接線よりヤング率を計算する。

【0031】(2) 70℃、相対湿度65%に無荷重下で保持したときの収縮率

フィルム幅を10mm、長さ600mmのたんざく状に切り出し、500mm間隔の標点を付ける。このサンプルを70℃、65%RHのエアオープン内で1時間処理した後、室温まで冷却する。処理前後の寸法変化から収縮率を算出する。

【0032】(3) 温度膨脹率 (α_t)

予め70℃で30分間熱処理した長さ15mm、幅5mmのサンプルについて、真空理工株式会社製、熱機械分析装置TM-3000を用い、10℃、0%RHと40℃、0%RHとの間での寸法変化を読み取り、温度膨脹率を求める。

【0033】(4) 湿度膨脹率 (α_h)

予め40℃、90%RHで処理したサンプルについて、熱膨脹率の場合と同様に熱機械分析装置TM-3000を用い、20℃、30%RHと20℃、70%RHとの間での寸法変化を読み取り、湿度膨脹率を求める。 *

* 【0034】 (5) スキュー

スキュー特性は、常温(20℃) 常温下で録画したビデオテープを70℃、65%RHで1時間保持した後、再び常温常湿下で再生し、ヘッド切換点におけるズル量を読み取る。

【0035】 (6) 電磁出力

テープ再生時の出力信号(当り波形)を一画面分で観察し、下記のように3段階で評価する。

○: 出力信号が強くフラットで良好(ヘッド当り良)。

10 △: 出力信号が中央部で上又は下側に歪んであまり良くない。

×: 出力信号自体が弱く、しかも変形して不良(ヘッド当り不良)。

(7) 磁気記録テープの走行性

テープを家庭用ビデオテープレコーダ(ヘリカルスキャン)にセットし、走行開始、停止を繰り返しながら100時間走行させ、走行状態を調べる。このときのテープの状態を下記のように3段階で判定する。

20 ○: テープの端が折れたり、わかめ状になったりしない。

△: 若干、テープの端の折れやわかめが発生する。

×: テープの折れやわかめの発生が著しい。

【0036】

【実施例1~5、比較例1~7】平均粒子径0.3 μ mの球状シリカ微粒子を0.15重量%含有してなる固有粘度0.65のポリエチレン-2, 6-ナフタレートのパelletを、170℃で4時間乾燥した。このpelletを常法により熔融押出し、急冷して表1に示した条件で二軸延伸、熱固定した場合に、5 μ mの厚みの二軸配向フィルムが得られるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0037】この未延伸フィルムを表1に示す条件で、第1段の縦方向延伸、横方向延伸及び緊張熱固定並びに第2段の横方向延伸及び緊張熱固定に付し、厚み5 μ mの二軸配向フィルムを得た。

【0038】

【表1】

	第1段延伸						第2段延伸						第2段延伸	
	縦方向			横方向			縦方向			横方向			熱固定温度	
	倍率	温度(℃)	倍率	温度(℃)	倍率	温度(℃)	倍率	温度(℃)	倍率	温度(℃)	倍率	温度(℃)	温度(℃)	
比較例1	3.4	135	5.17	140	180	140	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例1	4.0	135	5.20	140	180	140	-	-	-	-	-	-	-	-
" 2	2.3	145	3.9	125	160	125	2.1	170	1.65	190	220	220	220	220
比較例2	3.5	135	3.9	140	160	140	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例3	3.5	135	4.1	140	160	140	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例3	2.3	145	4.0	125	160	125	2.5	170	1.65	190	220	220	220	220
" 4	2.3	145	4.0	125	160	125	2.1	170	1.95	190	220	220	220	220
" 5	2.3	145	3.9	125	160	125	2.1	170	1.65	190	220	220	220	220
実施例4	2.3	145	3.9	125	160	125	2.1	170	1.65	190	220	220	220	220
比較例6	2.3	145	3.9	125	160	125	2.1	170	1.65	190	220	220	220	220
実施例5	2.3	145	3.9	125	160	125	2.1	170	1.65	190	220	220	220	220
比較例7	2.3	145	3.9	125	160	125	2.1	170	1.65	190	220	220	220	220

【0039】得られたフィルムの特性を表2に示す。

* 【表2】

【0040】

*

	ヤング率 (kg/mm^2)			乾燥率 (70℃×65%RH) (%)	湿度膨張率 (α_t) ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	湿度膨張率 (α_h) ($\times 10^{-6}/\% \text{RH}$)
	縦方向EM	横方向ET	ET/EM			
比較例1	520	850	1.63	0.01	10.0	13.5
実施例1	600	850	1.37	0.01	9.0	12.0
" 2	750	850	1.13	0.01	5.0	10.0
比較例2	610	680	1.11	0.01	8.5	13.0
実施例3	610	720	1.18	0.01	9.5	13.5
比較例3	800	850	1.06	0.01	3.0	9.5
" 4	600	1260	2.1	0.01	9.3	13.5
" 5	750	850	1.13	0.03	5.5	9.7
実施例4	750	850	1.13	0.01	5.6	9.6
比較例6	750	850	1.13	0.01	11.0	12.0
実施例5	750	850	1.13	0.01	6.0	11.0
比較例7	750	850	1.13	0.01	9.5	15.5

【0041】一方、下記に示す組成物をボールミルに入れ、16時間混練、分散した後、イソシアネート化合物(バイエル社製デスモジュールL)5重量部を加え、1時間高速剪断分散して磁性塗料とした。

【0042】磁性塗料の組成：

針状Fe粒子	100重量部
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (積水化学製のエスレック7A)	15重量部
熱可塑性ポリウレタン樹脂	5重量部
酸化クロム	5重量部
カーボンブラック	5重量部
レシチン	2重量部
脂肪酸エステル	1重量部
トルエン	50重量部

メチルエチルケトン 50重量部
シクロヘキサノン 50重量部。

【0043】この磁性塗料を上述のポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムの片面に塗布厚 $3\mu\text{m}$ となるように塗布し、次いで2500ガウスの直流磁場で配向処理を行ない、100℃で加熱乾燥後、スーパーカレンダー処理(線圧200kg/cm、温度80℃)を行ない、巻き取った。この巻き取ったロールを55℃のオーブン中に3日間放置した。

【0044】さらに下記組成のバックコート層塗料を厚さ $1\mu\text{m}$ に塗布し、乾燥させ、さらに8mmに裁断し、磁気テープを得た。

【0045】バックコート層塗料の組成：

カーボンブラック	100重量部
----------	--------

熱可塑性ポリウレタン樹脂 60重量部

イソシアネート化合物 18重量部

(日本ポリウレタン工業社製コロネートL)

シリコンオイル 0.5重量部

メチルエチルケトン 250重量部

トルエン 50重量部。 *

*【0046】得られた磁気テープについて、スキュー並びに各種温湿度環境下で再生した場合の電磁出力及びテープ走行性を測定した。結果を表3に示す。

【0047】

【表3】

	スキュー (μ sec)	電磁出力			テープ走行性		
		環境 70℃× 65%RH	30℃× 90%RH	70℃× 90%RH	環境 70℃× 65%RH	30℃× 90%RH	70℃× 90%RH
比較例1	8	△	△	×	○	○	△
実施例1	7	○	○	○	○	○	○
＃2	5	○	○	○	○	○	○
比較例2	11	△	△	×	×	×	×
実施例3	8	○	○	○	○	○	○
比較例3	5	△	△	×	×	×	×
＃4	8	△	△	×	×	×	×
＃5	8	△	△	×	△	△	×
実施例4	6	○	○	○	○	○	○
比較例6	8	×	×	×	○	○	△
実施例5	6	○	○	○	○	○	○
比較例7	10	×	×	×	○	○	△

【0048】これらの結果からも明らかなように、本発明のポリエチレン-2、6-ナフタレートフィルムを用いた磁気記録テープでは、高温高湿下でもスキュー、電磁出力の低下が起らず、テープの変形、損傷も発生しなかった。

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、長時間の記録、再生の※

※ためにフィルムの厚みを薄くしても、高温高湿下あるいは温湿度が変化する環境下でスキュー、トラックずれ、電磁出力の低下が起らず、テープの変形、損傷も発生しない極めて安定な磁気記録テープ用のポリエチレン-2、6-ナフタレートフィルムを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐伯 靖浩

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝

人株式会社相模原研究センター内